

PCT/JP03/16592

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

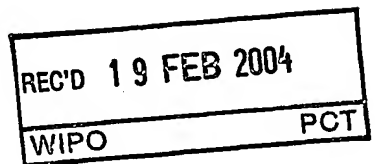
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月26日

出願番号  
Application Number: 特願2002-377142  
[ST. 10/C]: [JP2002-377142]

出願人  
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

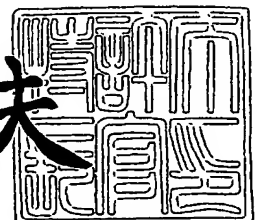


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P237008

【提出日】 平成14年12月26日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01B 21/097  
H01M 10/40

【発明の名称】 二次電池の非水電解液用添加剤及び非水電解液二次電池

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂス  
トン 技術センター内

【氏名】 大月 正珠

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂス  
トン 技術センター内

【氏名】 堀川 泰郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

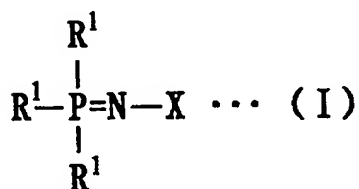
【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池の非水電解液用添加剤及び非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなる二次電池の非水電解液用添加剤。

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し；Xは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。)

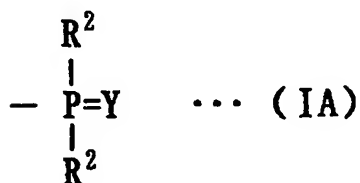
【請求項 2】 前記式(I)の $\text{R}^1$ の少なくとも1つがハロゲンであることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 3】 前記ハロゲンがフッ素であることを特徴とする請求項 2 に記載の二次電池の非水電解液用添加剤。

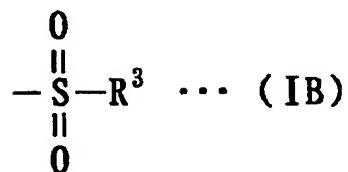
【請求項 4】 前記式(I)の $\text{R}^1$ が、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基の何れかであることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池の非水電解液用添加剤。

【請求項 5】 前記式(I)のXが、下記式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)の何れかで表されることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池の非水電解液用添加剤。

【化 2】



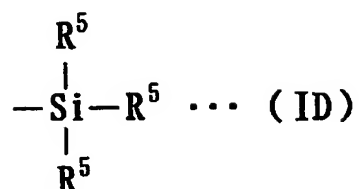
【化3】



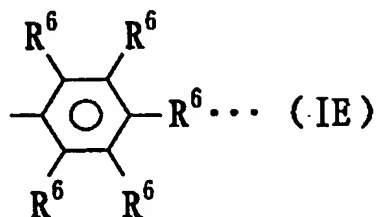
【化4】



【化5】



【化6】



(式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)において、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し；Yは、酸素、硫黄、又は炭素、ケイ素、窒素及びリンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れかに記載の二次電池の非水電解液用添加剤及び支持塩を含有する非水電解液と、正極と、負極とを備えた非水電解液二次電池。

【請求項 7】 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が1体積%以上である請求項 6 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が2体積%以上である請求項 7 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が5体積%以上である請求項 8 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 10】 前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が10体積%以上である請求項 9 に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池の非水電解液用添加剤及び該添加剤を非水電解液に添加した非水電解液二次電池に関し、特に支持塩の溶解能力が高く且つ粘度が低い二次電池の非水電解液用添加剤及びハイレート特性（急速充放電特性）に優れた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現在、ノート型パソコンや携帯電話等の半数以上は、高電圧・高エネルギー密度で、且つ優れた自己放電性を示す非水電解液二次電池によって駆動している。該非水電解液二次電池においては、負極を形成する材料としてカーボンが多用されているが、その表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として各種有機溶媒が電解液として使用されている。また、カメラ用の非水電解液二次電池としては、負極材料としてアルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられているため、その電解液としては、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

【0003】

しかし、これらの非水電解液二次電池は、高性能ではあるものの、安全性において次のような問題があった。まず、非水電解液二次電池の負極材料としてアルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）を用いた場合には、該アルカリ金属が水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素が発生したり、発火する等の危険性が高いという問題があった。また、リチウム金属は低融点（約170℃）であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱して電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題があった。更に、電池の発熱につれ前述の有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こるという問題があった。

#### 【0004】

これに対し、特定のホスファゼン誘導体を電解液に添加することにより、電解液の発火等の危険性を大幅に減じた非水電解液二次電池が知られている（特許文献1、2参照）。該電池においては、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス或いはリン酸エステル系ガス等の作用によって、前記非水電解液に自己消火性ないし難燃性が付与され、発火等の危険性が低減されている。また、ホスファゼン誘導体を構成するリンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、発火等の危険性が効果的に低減されている。

#### 【0005】

しかしながら、特許文献1、2に記載の環状ホスファゼン誘導体は、支持塩を溶かす能力が乏しく、該環状ホスファゼン誘導体を電解液に多量に添加し支持塩として例えばリチウム塩を使用した場合、電解液のリチウムイオン導電率が低下して電気伝導率が低下するため、電池の急速放電特性及び急速充電特性が劣る。近年、研究が盛んな電気自動車用の非水電解液二次電池には、急発進（急速放電）特性やブレーキ時のエネルギー回生（急速充電）特性が求められるため、電解液に環状ホスファゼン誘導体を添加した電池は、電気自動車用電池としては問題があった。また、かかる傾向は、室温よりも低温において顕著であるため、特に低温環境下での急速放電及び急速充電特性に問題があった。

#### 【0006】

一方、特許文献 1、2 に記載の鎖状ホスファゼン誘導体は、支持塩を溶解する能力は充分であるが、環状ホスファゼン誘導体に比べて粘度が若干高にものも多く、このため、該鎖状ホスファゼン誘導体を電解液に添加すると、電池の電気伝導率が低下する傾向がある。電気伝導率の低下は、上記の急速放電及び急速充電特性の低下の原因となるため、電解液に鎖状ホスファゼン誘導体を添加した電池も、急速放電及び急速充電特性に問題があった。

#### 【0 0 0 7】

##### 【特許文献 1】

特開平 6 - 1 3 1 0 8 号公報

##### 【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 8 3 6 2 8 号公報

#### 【0 0 0 8】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、支持塩の溶解能力が高く且つ粘度が低い二次電池の非水電解液用添加剤及び該添加剤を非水電解液中に含有し、ハイレート特性（急速充放電特性）に優れた非水電解液二次電池を提供することにある。

#### 【0 0 0 9】

##### 【課題を解決するための手段】

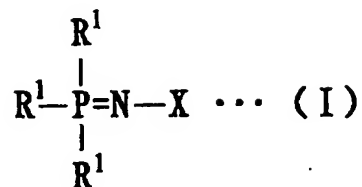
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の鎖状ホスファゼン誘導体が、低粘度で且つ高い支持塩溶解能力を有し、該ホスファゼン誘導体を非水電解液二次電池の電解液に添加することにより、該電池の急速放電特性及び急速充電特性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0 0 1 0】

即ち、本発明の二次電池の非水電解液用添加剤は、下記式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなることを特徴とする。



## 【化 7】



(式中、 $\text{R}^1$ は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し；Xは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。)

## 【0011】

本発明の二次電池の非水電解液用添加剤の好適例においては、前記式(I)の $\text{R}^1$ の少なくとも1つがハロゲンである。ここで、該ハロゲンはフッ素であるのが特に好ましい。

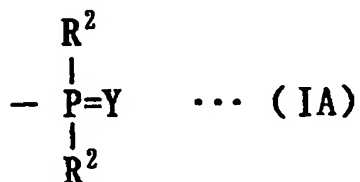
## 【0012】

本発明の二次電池の非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記式(I)の $\text{R}^1$ が、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基、アルキルチオ基及びアリールチオ基の何れかである。

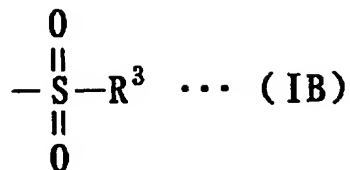
## 【0013】

本発明の二次電池の非水電解液用添加剤の他の好適例においては、前記式(I)のXが、下記式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)の何れかで表される。

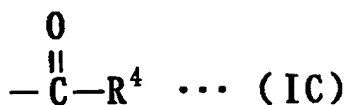
## 【化 8】



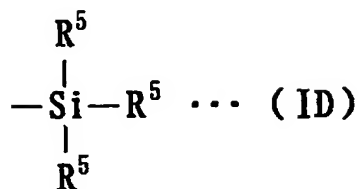
【化 9】



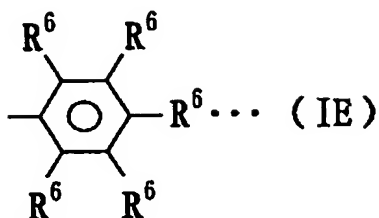
【化 10】



【化 11】



【化 12】



(式(IA)、式(IB)、式(IC)、式(ID)及び式(IE)において、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し；Yは、酸素、硫黄、又は炭素、ケイ素、窒素及びリンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。

【0014】

また、本発明の非水電解液二次電池は、上記二次電池の非水電解液用添加剤及び支持塩を含有する非水電解液と、正極と、負極とを備えたことを特徴とする。

#### 【0015】

本発明の非水電解液二次電池の好適例においては、前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量が1体積%以上である。ここで、前記非水電解液中の前記ホスファゼン誘導体の含有量は、支持塩の劣化防止の観点から2体積%以上がより好ましく、電解液に難燃性を付与する観点から5体積%以上が更に好ましく、電解液に不燃性を付与する観点から10体積%以上が特に好ましい。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の二次電池の非水電解液用添加剤は、上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体よりなる。該ホスファゼン誘導体は、鎖状構造であるため比誘電率が高く、支持塩の溶解能力が高い。また、電気陰性度の高いハロゲンを直接リン又は硫黄に結合させた化合物は、非常に低粘度である。このため、該ホスファゼン誘導体を含む非水電解液は、イオン導電率が高く、該非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、急速充電特性及び急速放電特性に優れる。

#### 【0017】

また、従来の非水電解液に、上記ホスファゼン誘導体を含有させることにより、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス及びリン酸エステル等の作用によって、非水電解液電池に優れた安全性が付与され、発火等の危険性を低減することが可能となる。また、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、効果的に電池の安全性を向上させることができる。

#### 【0018】

更に、従来の非水電解液二次電池において、電解液として用いられているエステル系等の電解液においては、例えば、支持塩である $\text{LiPF}_6$ 塩等のリチウムイオン源等が、経時と共に $\text{LiF}$ 及び $\text{PF}_5$ に分解し発生する $\text{PF}_5$ ガスや、該発生した $\text{PF}_5$ ガスが更に水等と反応して発生するフッ化水素ガス等により、腐蝕

が進行して劣化すると考えられる。つまり、非水電解液の導電性が低下する上に、発生するフッ化水素ガスで極材が劣化する現象が起こる。一方、ホスファゼン誘導体は、例えば、前記  $\text{LiPF}_6$  等のリチウムイオン源の分解を抑制し安定化に寄与する。したがって、従来の非水電解液に上記ホスファゼン誘導体を添加することにより、非水電解液の分解反応が抑制され、腐蝕、劣化を抑制することが可能となる。

#### 【0019】

上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体の粘度は、 $4.5\text{mPa} \cdot \text{s}$  (cP) 以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、 $2.5\text{mPa} \cdot \text{s}$  (cP) 以下が好ましく、 $1.7\text{mPa} \cdot \text{s}$  (cP) 以下がより好ましい。ここで、本発明において、粘度は、粘度測定計 (R型粘度計 Model RE500-SL、東機産業(株)製) を用い、1rpm、2rpm、3rpm、5rpm、7rpm、10rpm、20rpm及び50rpmの各回転速度で120秒間づつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際に測定した値である。

#### 【0020】

上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体の支持塩の飽和溶解量は、例えば、 $\text{LiPF}_6$  を支持塩とした場合、該ホスファゼン誘導体1000mL当り1.5～2.5molであり、導電性及び低温特性をより好適に向上させる観点からは、2.0mol 以上であるのが好ましい。

#### 【0021】

上記式(I)において、 $\text{R}^1$ は、独立してハロゲン元素又は一価の置換基を示し、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも、低粘度である点で特にフッ素が好ましい。一方、一価の置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等が挙げられる。これらの中でも、調製が容易な点で、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基が好ましい。

#### 【0022】

前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、二重結合を含むアリルオキシ基等の他、メトキシエトキシ基、メトキ

シエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。前記フェノキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、メトキシフェノキシ基等が挙げられる。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。前記アミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アジリジル基、ピロリジル基等が挙げられる。前記アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基等が挙げられる。前記アリールチオ基としては、フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

#### 【0023】

上記一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されていてもよい。また、式(I)の $R^1$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらの内の幾つかが異なる種類の置換基でもよい。特に $R^1$ のうち少なくとも1つがハロゲンである場合、難燃性が向上する点でより好ましく、更にそのハロゲンがフッ素である場合、低粘度である点で特に好ましい。

#### 【0024】

上記式(I)において、Xとしては、上記式(IA)～(IE)の何れかで表される構造を有する有機基が好ましい。但し、式(IA)～(IE)において、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表す。ここで、 $R^2 \sim R^6$ としては、式(I)の $R^1$ で述べたのと同様のハロゲン元素及び一価の置換基が何れも好適に挙げられる。 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でも、互いに異なる種類でもよく、また、互いに結合して環を形成してもよい。また、Yとしては、例えば、NR (Rは、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、酸素、硫黄、又は炭素、リン、ホウ素、ケイ素等の元素を含む基等が挙げられ、これらの中でもNR基、酸素、硫黄が好ましい。

#### 【0025】

本発明の非水電解液二次電池は、上述した二次電池の非水電解液用添加剤及び

支持塩を含有する非水電解液と、正極と、負極とを備える。非水電解液に含まれる支持塩としては、例えば、リチウムイオンのイオン源となる支持塩等が好ましい。リチウムイオンのイオン源としては、特に制限はないが、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0026】

式(I)で表されるホスファゼン誘導体は、上述のように支持塩の溶解能力が高いため、該ホスファゼン誘導体を含む電解液には、従来よりも多くの支持塩を溶解させることができ、その結果、電解液のリチウムイオン導電率が向上する。そのため、該電解液を用いた本発明の非水電解液二次電池は、電気伝導率が高く、急速放電特性及び急速充電特性に優れる。

#### 【0027】

前記支持塩の非水電解液に対する配合量としては、非水電解液（溶媒成分）1Lに対し、0.2~1molが好ましく、0.5~1molがより好ましい。配合量が、0.2mol未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある一方、1molを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、非水電解液の十分な導電性を確保できず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

#### 【0028】

本発明の非水電解液二次電池の電解液は、支持塩及び上記式(I)で表されるホスファゼン誘導体の他、非プロトン性有機溶媒を含んでもよい。非プロトン性有機溶媒は、安全性の点から、前記電解液に含有させるのが好適である。即ち、電解液に、非プロトン性有機溶媒が含有されていれば、後述する負極の材料と反応することなく高い安全性を得ることができる。また、前記電解液の低粘度化が可能であり、容易に非水電解液二次電池としての最適なイオン導電性を達成することができる。

#### 【0029】

上記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、メチルエチルカーボネート等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優れる点で、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、2種以上を併用するのが好適である。非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、10mPa・s (cP) 以下が好ましく、5mPa・s (cP) 以下がより好ましい。

#### 【0030】

本発明の非水電解液二次電池の電解液の25℃における粘度は、1.0~6.0mPa・s (cP) が好ましく、1.0~3.3mPa・s (cP) が更に好ましい。該電解液には、上記ホスファゼン誘導体が含まれるため粘度が低く、そのため、該電解液を用いた本発明の非水電解液二次電池は、電気伝導率が高く、急速放電特性及び急速充電特性に優れる。

#### 【0031】

本発明の非水電解液二次電池の電解液中の上記ホスファゼン誘導体の含有量は、非水電解液二次電池のハイレート特性（急速充放電特性）を好適に向上する観点から、1.0体積%以上が好ましい。上記ホスファゼン誘導体の含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に電池のハイレート特性を向上させることができる。

#### 【0032】

本発明の非水電解液二次電池の電解液中の上記ホスファゼン誘導体の含有量は、電解液に「耐劣化性」を好適に付与し得る観点から、2体積%以上が好ましい。

。上記ホスファゼン誘導体の含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に劣化を抑制することができる。ここで、「劣化」とは、前記支持塩（例えば、リチウム塩）の分解をいい、該劣化防止の効果を下記安定性評価方法により評価した。

#### 【0033】

##### ＜安定性評価方法＞

- (1) 先ず、支持塩を含む非水電解液を調製後、水分率を測定する。次に、高速液体クロマトグラフィー（イオンクロマトグラフィー）により、非水電解液中のフッ化水素の濃度を測定する。更に、目視により非水電解液の色調を観察した後、放電試験により放電容量を算出する。
- (2) 上記非水電解液を2ヶ月間グローブボックス内で放置した後、再び、水分率、フッ化水素の濃度を測定し、色調を観察し、放電容量を算出する。これらの測定結果の変化により安定性を評価する。

#### 【0034】

また、本発明の非水電解液二次電池の電解液中の上記ホスファゼン誘導体の含有量は、電解液に「難燃性」を付与する観点から、5体積%以上が好ましい。更に、該含有量は、電解液に「不燃性」を付与する観点から、10体積%以上が好ましい。上記ホスファゼン誘導体の含有量が5体積%以上であれば、電解液が難燃性になり、10体積%以上であれば、電解液が不燃性になる。ここで、難燃性・不燃性は、UL94HB法に準拠する方法で定義されるものであり、不燃性石英ファイバーに1.0mLの電解液を染み込ませ127mm×12.7mmの試験片を作製し、該試験片を大気環境下で着火した際、着火した炎が装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありとし、着火が認められなかった場合（燃焼長0mm）を不燃性ありとしたものである。なお、本発明において、不燃性及び難燃性はJIS K 7201に準拠した酸素指数測定により評価した。

#### 【0035】

ここで、酸素指数とは、JIS K 7201に規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な体積パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、酸素指数が低いことは発火・引火の危険性が高いことを意味し、反



対に酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低く、「安全性が高い」ことを意味する。大気条件下では酸素指数は20.2 体積％に相当するため、酸素指数が20.2 体積％の電解液は大気中で燃焼することを意味する。本発明者らの検討の結果、酸素指数が23 体積％以上の電解液は上記UL94HB法に準拠する方法で定義される難燃性を有し、酸素指数が25 体積％以上の電解液は上記UL94HB法に準拠する方法で定義される不燃性を有することが分かったため、本発明では、難燃性・不燃性を酸素指数測定により評価した。

#### 【0036】

本発明の非水電解液二次電池を構成する正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、リチウム金属自体、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $MnO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の金属酸化物、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、これら正極材料には、アセチレンブラック等の導電剤、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の結着剤を適宜添加することができる。前記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

#### 【0037】

一方、負極の材料としては、リチウム又はリチウムイオンを吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えばリチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛、又は亜鉛等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料などが好適に挙げられる。これらの中でも、安全性がより高い点で、黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

## 【0038】

本発明の非水電解液二次電池は、正極、負極、電解液の他、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターを備えるのが好ましい。該セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 $\mu$ m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。本発明の非水電解液二次電池は、上記セパレーターの他、通常電池に使用されている公知の各部材を備えることができる。

## 【0039】

本発明の非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。

## 【0040】

前記非水電解液二次電池の容量としては、 $\text{LiCoO}_2$ を正極とした場合、充放電容量(mAh/g)で、140～145(mAh/g)が好ましく、143～145(mAh/g)がより好ましい。なお、前記充放電容量は、公知の測定方法、例えば、半開放型セルあるいは、密閉型コインセル（日刊工業新聞社発行、リチウムイオン2次電池、芳尾真幸参照）を用い、充放電試験を行い、充電電流(mA)、時間(t)及び極材質量(g)より、容量を求める方法によって測定することができる。

## 【0041】

本発明の非水電解液二次電池において、前記電解液の導電率（電気伝導度）は、0.75mol/L濃度のリチウム塩溶解液の導電率で6.0mS/cm以上であり、7.0mS/cm以上であるのが好ましい。本発明の非水電解液二次電池は、このように導電率が従来に比べて高いため、ハイレート特性（急速充放電特性）に優れる。なお、前記導電率は、下記の測定方法により測定して得られた値である。

【0042】

## &lt;導電率測定法&gt;

電池に、5mAの定電流を印加しながら、導電率計（商品名：CDM210型、ラジオメータートレーディング(株)製）を用いて、所定条件（温度：25℃、圧力：常圧、水分率：10ppm以下）下で測定する。尚、理論的には、先ず電解液のコンダクタンス（Gm）を求め、これからケーブル抵抗（R）の影響を除いて、電解液そのもののコンダクタンス（G）を求め、得られた（G）と、既知のセル定数（K）から、導電率  $K = G \cdot K$ （S/cm）を求める。

【0043】

## 【実施例】

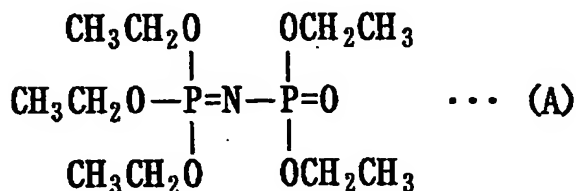
以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0044】

表1に示すホスファゼン誘導体を用い、 $LiPF_6$ （支持塩）の飽和溶解量、並びに、粘度を測定した。結果を表1に示す。なお、表1中、ホスファゼンAは下記式(A)で示される化合物であり、ホスファゼンBは下記式(B)で示される化合物であり、ホスファゼンCは下記式(C)で示される化合物であり、ホスファゼンDは下記式(D)で示される化合物であり、以下に示す方法で合成した。

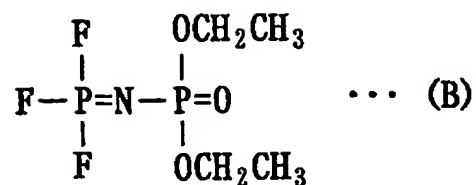
【0045】

## 【化13】



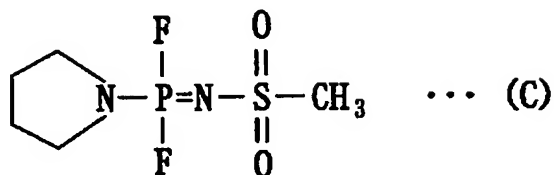
【0046】

【化14】



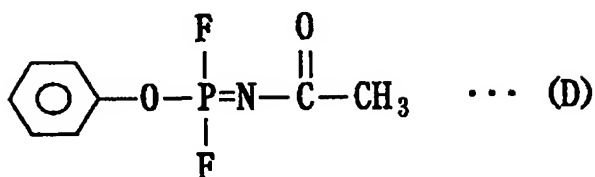
【0047】

【化15】



【0048】

【化16】



【0049】

(ホスファゼン誘導体Aの合成方法)

前記式(I)においてXが式(IA)で表され、 $R^1$ 及び $R^2$ が総てC1で、Yが酸素である化合物を、トルエン溶媒下、 $-40^\circ\text{C}$ の温度条件でナトリウムエトキシドと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Aを得た。

【0050】

(ホスファゼン誘導体Bの合成方法)

三フッ化二塩化リン ( $\text{PCl}_2\text{F}_3$ ) を室温条件、無溶媒でジエチルホスホリル

アミドと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Bを得た。

#### 【0051】

(ホスファゼン誘導体Cの合成方法)

三フッ化二塩化リン ( $\text{PCl}_2\text{F}_3$ ) を室温条件、無溶媒でメタンスルホンアミドと反応させることにより、前記式(I)においてXが式(1B)で表され、 $\text{R}^1$ が総てフッ素で、 $\text{R}^3$ がメチル基である化合物を得た。次に、この化合物をトルエン溶媒下、室温条件でピロリジンと反応させた後、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Cを得た。

#### 【0052】

(ホスファゼン誘導体Dの合成方法)

三フッ化二塩化リン ( $\text{PCl}_2\text{F}_3$ ) を室温条件、無溶媒でアセトアミドと反応させることにより、前記式(I)においてXが式(1C)で表され、 $\text{R}^1$ が総てフッ素で、 $\text{R}^4$ がメチル基である化合物を得た。次に、この化合物に、アセトニトリル溶媒下、 $-40^\circ\text{C}$ の温度条件でナトリウムフェノキシドを添加し、分子蒸留を行うことにより、精製したホスファゼン誘導体Dを得た。

#### 【0053】

【表1】

	飽和溶解量 (mol/L)	粘度 (mPa·s)
ホスファゼン A	1.5 以上	5.8
ホスファゼン B	2.0 以上	3.8
ホスファゼン C	2.0 以上	3.3
ホスファゼン D	2.0 以上	2.9

#### 【0054】

表1から、式(I)で表されるホスファゼン誘導体は、従来用いられていたホスファゼン誘導体Aよりも支持塩の溶解能力に優れ、また、粘度も低いことが分かる。

## 【0055】

次に、表2に示す配合処方の電解液を調製し、該電解液の粘度を測定し、また、下記の方法で酸素指数を測定した。

## 【0056】

## &lt;酸素指数測定法&gt;

JIS K 7201に準じて、限界酸素指数を測定した。試験片は、SiO<sub>2</sub> シート（石英濾紙、不燃性）127mm ×12.7mm をU字型のアルミ箔で補強して自立可能とし、該SiO<sub>2</sub> シートに前記電解液1.0mL を含浸して作製した。この試験片を試験片支持具に垂直に、燃焼円筒（内径75mm、高さ450mm、直径4mmのガラス粒を底部から100 ±5mm の厚さに均等に満たし金属製の網をその上に置いたもの）の上端部から100mm 以上の距離に位置するように取り付けた。次に、燃焼円筒に酸素（JIS K 1101又はこれと同等以上のもの）及び窒素（JIS K 1107の2級又はこれと同等以上のもの）を流し、試験片を空气中で点火し（熱源はJIS K 2240の1種1号）、燃焼状態を調べた。但し、燃焼円筒内の総流量は11.4L/min である。この試験を3回行い、その平均値を求めた。

## 【0057】

ここで、酸素指数とは、JIS K 7201規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な容量パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、本願の限界酸素指数は、試験片の燃焼時間が3 分以上継続して燃焼するか又は着炎後の燃焼長さが50mm 以上燃え続けるのに必要な最低の酸素流量とそのときの窒素流量から算出した。

式：酸素指数 = [ 酸素流量 ] / ( [ 酸素流量 ] + [ 窒素流量 ] ) × 100 （体積 %）

## 【0058】

上記電解液を用い、下記の方法で非水電解液二次電池を作製した。次に、得られた電池について、20℃において初期の電池特性（電圧、内部抵抗）及び導電率を測定した後、下記評価の方法により、サイクル特性、低温特性、耐劣化性を測定・評価した。これらの結果を表2及び3に示す。

## 【0059】

(非水電解液二次電池作製法)

化学式  $\text{LiCoO}_2$  で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 $\text{LiCoO}_2$  100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を10部、テフロン（R）バインダー（結着樹脂）を10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50質量%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ $100\mu\text{m}$ 、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。その後、得られた正極シート2枚を用い、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ $25\mu\text{m}$ のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン製）を介在させ、厚さ $150\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。該円筒型電極に、前記電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池（非水電解液二次電池）を作製した。

## 【0060】

<充放電サイクル性能の評価>

上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mA、放電時温度20℃の条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50サイクル後の容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値で、充放電サイクル性能（非水電解液の長期安定性）を評価した。

## 【0061】

<低温特性の評価（低温放電容量の測定）>

得られた電池について、放電時の温度を、低温（-10℃）とした以外は、前記「充放電サイクル性能の評価」と同様の条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の低温における放電容量を、20℃において測定した放電容量と比較し、下記式より放電容量残存率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値で、低温特性を評価した。

式：放電容量残存率＝（低温放電容量（-10℃）／放電容量（20℃））×100（%）

## 【0062】

### ＜耐劣化性の評価＞

得られた非水電解液について、前述の安定性評価方法と同様に、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の水分率（ppm）、弗化水素濃度（ppm）、充放電容量（mAh/g）を測定・算出し、耐劣化性の評価を行なった。この時、充放電容量（mAh/g）は、重量既知の正極又は負極を用いて充放電曲線を測定し、得られた充電量、放電量を用いた電極の重量で除することにより求めた。また、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察した。

【0063】



【表2】

	電解液				粘度 (mPa・s)	酸素指数 (体積%)	初期電位 (V)	内部抵抗 (Ω)	導電率 (mS/cm)	サイクル特性		低温特性
	非フロン性有機溶媒 (体積%)	ホスファゼン (体積%)	支持塩 (mol/L)	初期の 充放電 容量 (mAh/g)						50サイクル 後の充放 電容量 (mAh/g)		
従来例	DEC #1 45	EC #2 45	ホスファゼンA 10	LiPF <sub>6</sub> 0.75	3.3	21.0	2.8	0.12	6.0	142	141	56
実施例1	DEC 45	EC 45	ホスファゼンB 10	LiPF <sub>6</sub> 0.75	3.1	22.8	2.6	0.09	6.8	142	141	60
実施例2	DEC 45	EC 45	ホスファゼンC 10	LiPF <sub>6</sub> 0.75	3.0	24.0	2.6	0.08	7.0	142	141	60
実施例3	DEC 45	EC 45	ホスファゼンD 10	LiPF <sub>6</sub> 0.75	2.9	23.0	2.6	0.07	7.2	142	142	62

\*1 ジエチルカーボネート

\*2 エチレンカーボネート

【0064】

【表 3】

	耐劣化性の評価						
	初期			2ヶ月放置後			評価
	充放電容量 (mAh/g)	HF濃度 (ppm)	水分率 (ppm)	充放電容量 (mAh/g)	HF濃度 (ppm)	水分率 (ppm)	
従来例	142	1	2	139	1	2	○:良好
実施例1	142	1	2	140	1	2	○:良好
実施例2	142	1	1	140	1	1	○:良好
実施例3	142	1	2	140	1	2	○:良好

## 【0065】

表2から、本発明の非水電解液二次電池の電解液は、従来例の電解液よりも粘度が低く、該電解液を用いた本発明の非水電解液二次電池は、従来例の電池よりも導電率が高いことが分かる。そのため、本発明の非水電解液二次電池は、急速

充電特性及び急速放電特性に優れる。また、本発明の非水電解液二次電池は、二次電池としての特性及び耐劣化性が、従来例の電池と同等以上である。特に、本発明の非水電解液二次電池は、導電率が高いため低温での放電容量残存率が高く、低温特性が優れていることが分かる。また、本発明の非水電解液二次電池の電解液は、酸素指数が高く、電解液の安全性が高いことも分かる。

【0066】

【発明の効果】

本発明によれば、支持塩溶解能力が高く且つ粘度が低い二次電池の非水電解液用添加剤を提供することができる。また、該添加剤を電解液に添加した本発明の非水電解液二次電池は、電気伝導率が高く、急速放電特性及び急速充電特性に優れる。

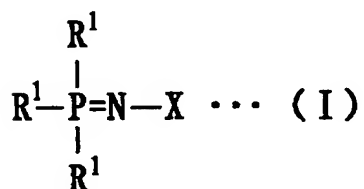
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 支持塩の溶解能力が高く且つ粘度が低い二次電池の非水電解液用添加剤及び該添加剤を非水電解液中に含有し ハイレート特性（急速充放電特性）に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 下記式(I)：

【化1】



（式中、 $\text{R}^1$ は、それぞれ独立してハロゲン元素又は一価の置換基を表し；Xは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。）

で表されるホスファゼン誘導体よりなる二次電池の非水電解液用添加剤、並びに該添加剤及び支持塩を含有する電解液と、正極と、負極とを備えた非水電解液二次電池である。

【選択図】 なし

特願 2002-377142

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン